

TEMA 5. Técnicas reométricas.

5.1. Introducción.

5.2. Viscosímetros capilares

5.3. Viscosímetros de cuerpo móvil.

5.4. Viscosímetros rotacionales.

5.5. Viscosimetría extensional.

5.1. INTRODUCCIÓN.

Para estudiar las propiedades de flujo de un fluido dado debe seleccionarse un viscosímetro adecuado; en el mercado existe una gran diversidad de aparatos que pueden adecuarse a nuestras necesidades, y en casos muy raros es necesario diseñar y construir uno. La mayoría de los viscosímetros que hay en el mercado dan un único valor de viscosidad (trabajan a una única velocidad de cizalla) lo cual es útil si el fluido es newtoniano pero puede dar lugar a sacar conclusiones erróneas si es un fluido no newtoniano. Por ejemplo en la figura 5.1. se muestra un caso hipotético de la viscosidad que se podría observar al tomar una única medida; si se midiera la velocidad de cizalla en X se afirmaría que A es más viscoso que B, en Y se diría que A y B son igual de viscosos y en Z se diría que B es más viscoso que A.

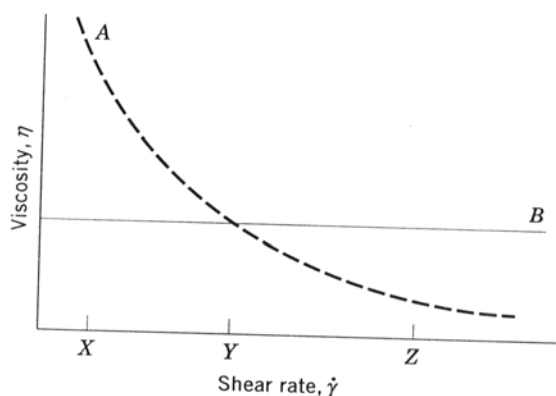


Figura 5.1. Viscosidad frente a velocidad de cizalla para dos fluidos con diferente comportamiento. (Fuente: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2001).

En este punto podríamos tener la duda de ¿En qué condiciones tengo que medir la viscosidad? Si se trata de un fluido no newtoniano siempre deberíamos intentar medir la viscosidad a una velocidad de cizalla lo más parecida a las condiciones a las que se va a someter el fluido. Al margen de lo dicho, lo más aconsejable es siempre intentar obtener la curva de flujo cuando estemos estudiando un fluido no newtoniano, lo cual presenta el inconveniente de que los instrumentos necesarios son más caros.

Los instrumentos más ampliamente usados en la medida de viscosidades se pueden dividir en tres tipos: capilares, rotacionales y de cuerpo móvil. La elección del tipo de viscosímetro es una función de las necesidades y del dinero disponible.

5.2. VISCOSÍMETROS CAPILARES.

El viscosímetro capilar es quizá el instrumento para la determinación de viscosidad más empleado, y también el más antiguo. En este tipo de viscosímetros un fluido es obligado a pasar a través de un tubo observándose una distribución de velocidades en el tubo de tipo parabólico, de forma que la porción del fluido que está en contacto con la paredes del capilar tiene una velocidad nula y la porción del fluido que se encuentra en el centro del tubo tiene una velocidad máxima (figura 5.2).

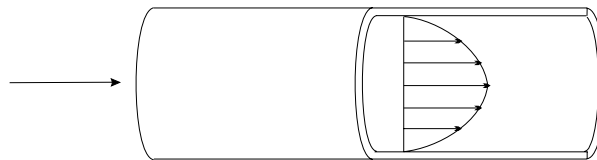


Figura 5.2. Flujo de Poiseuille en el interior de un tubo.

En este tipo de viscosímetros la viscosidad se mide a partir del flujo medio y la presión aplicada. La ecuación básica es la ecuación de Hagen-Poiseuille (ecuación 5.1), donde η es la viscosidad del fluido, ΔP es la caída de presión a lo largo del capilar, r es el radio del capilar, L la longitud del capilar y V el volumen de fluido que ha circulado en un tiempo t :

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 V L} \quad (5.1)$$

La velocidad de cizalla producida en la pared del viscosímetro va desde $Q\pi/4r^3$ en el centro del tubo hasta 0 en las paredes del mismo; de la misma forma, el esfuerzo de cizalla varía desde 0 en el centro del capilar hasta $r\Delta P/2L$ en la pared del mismo.

Para un determinado viscosímetro, donde se produce en todos los experimentos una caída de presión semejante, la ecuación 5.1 se convierte en:

$$\eta = K t \quad (5.2)$$

o en :

$$v = \frac{\eta}{\rho} = C t \quad (5.3)$$

donde K y C son constantes características del viscosímetro y v es la viscosidad cinemática del fluido.

Los viscosímetros capilares son útiles para la medida de viscosidades de un gran número de fluidos, desde disoluciones de polímeros hasta polímeros fundidos, concretamente las normas ASTM D3835 y D5099 describen procedimientos experimentales para el uso de reómetros capilares en la medida de propiedades reológicas de polímeros. Los perfiles de velocidades de cizalla producidos en el capilar dependen en gran medida del viscosímetro empleado.

5.2.1. Viscosímetros capilares de vidrio.

Este tipo de viscosímetro es muy utilizado para la medida de viscosidades de fluidos newtonianos. La fuerza impulsora es normalmente la presión hidrostática del líquido del que se va a medir la viscosidad, aunque en algunos casos (en fluidos muy viscosos o cuando se pretenden usar en fluidos no newtonianos) se suele aplicar una presión externa; en el caso de no aplicar una presión externa, se consiguen esfuerzos de cizalla bastante bajos, del orden de 1-15 Pa.

El diseño básico de este tipo de viscosímetros es el correspondiente al viscosímetro de Ostwald (figura 5.3.a); en este viscosímetro el líquido es succionado hasta que llega a la marca superior del depósito que se encuentra a mayor altura, a continuación se deja fluir hasta que pasa por la marca inferior y se mide el tiempo que ha transcurrido; utilizando las ecuaciones 5.2 o 5.3 se puede obtener la viscosidad si se conocen K y C; en el caso de que no se conozcan sería necesario calibrar el viscosímetro con fluidos de viscosidad conocida.

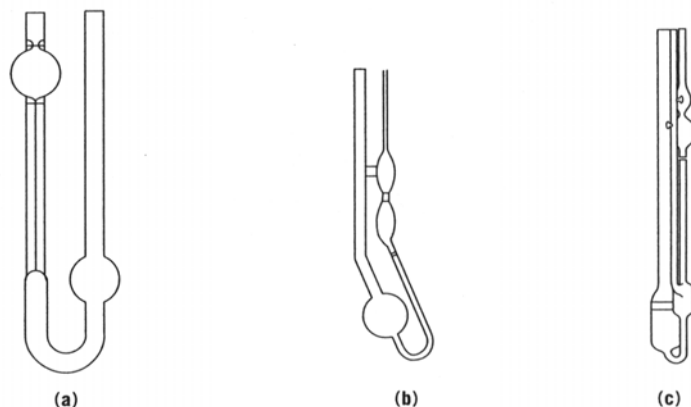


Figura 5.3. Distintos tipos de viscosímetros de vidrio: a) Ostwald b) Cannon-Fenske c) Ubbelohde. (Fuente: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2001).

Con el paso del tiempo se han ido introduciendo modificaciones en el diseño del viscosímetro de Ostwald; una de estas modificaciones es el viscosímetro de Cannon-Fenske (figura 5.3.b), el cual es aconsejable para uso general. Por otra parte, el viscosímetro de Ubbelohde (figura 5.3.c) se suele emplear para realizar medidas a distintas concentraciones.

En la tabla 5.1 figuran las características de distintos tipos de viscosímetros de vidrio que pueden ser encontrados en el mercado en función del diámetro del capilar empleado.

Tabla 5.1. Características de distintos viscosímetros capilares comerciales. (Fuente: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2001).

Approximate constant, C^b	Viscosity range, mm ² /s	Capillary diameters, mm				
		Cannon-Fenske	Ubbelohde	FitzSimons	SIL ^c	Atlantic
0.003	0.6–3.0	0.31 ± 0.02		0.43 ± 0.01	0.41 ± 0.02	0.41–0.42
0.005	1.0–5.0	0.42				0.47 ± 0.01
0.01	2.0–10	0.63		0.61	0.61	0.56
0.03	6–30	0.78	0.58 ± 0.02	0.81 ± 0.03	0.73	0.74 ± 0.02
0.05	10–50		0.77		0.91	0.84
0.1	20–100	1.02	1.10 ± 0.03	1.05	1.14 ± 0.03	1.00
0.3	60–300	1.26	1.43	1.32 ± 0.04	1.50	1.31 ± 0.02
0.5	100–500	1.48	1.64		1.71	1.48
1	200–1,000	1.88	1.95	1.96		1.77 ± 0.03
3	600–3,000	2.20 ± 0.05	2.67 ± 0.04		2.03	2.34
5	1,000–5,000	3.10	3.06		2.80	2.65 ± 0.04
10	2,000–10,000	4.0	3.62		3.06	
30	6,000–30,000				3.79 ± 0.04	
100	(2–10) × 10 ⁴					

^aRef. 21.

^bConstant for equation $\nu = Ct$, where ν = kinematic viscosity in mm²/s.

^cStandard Inspection Laboratories.

5.2.2. Viscosímetros de orificio o viscosímetros de copa.

Son empleados normalmente para medir y controlar las propiedades de flujo en la manufactura, procesamiento y aplicaciones de tintas, pinturas, adhesivos. En general son sencillos y fáciles de manejar, aunque presentan el inconveniente de que las medidas de viscosidad no son muy precisas. Ejemplos de viscosímetros de este tipo son los viscosímetros Ford, Zahn, Shell, Saybolt y Furol.

Los viscosímetros de orificio tienen normalmente capilares muy cortos; el viscosímetro típico es un recipiente con un agujero en el fondo. La copa se llena y se mide el tiempo necesario para que se vacíe. En este caso, el caudal depende en gran medida del nivel del líquido y el flujo producido no sigue la ley de Hagen Poseuille. De esta forma, la viscosidad y el tiempo de vaciado no se relacionan mediante una ecuación sencilla, sino que el análisis del flujo es bastante complicado. En este caso la viscosidad del fluido no se suele determinar siendo el tiempo de vaciado el parámetro que da una idea acerca de la fluidez; de esta forma se puede dar datos de fluidez en segundos Saybolt, segundos Ford, etc... Este tipo de viscosímetros no deberían de ser usados en fluidos No-Newtonianos ni en fluidos tixotrópicos o reopécticos.

Si se desea calcular viscosidades cinemáticas a partir del tiempo de vaciado sería necesario llevar a cabo un calibrado del aparato empleando una ecuación del tipo de la ecuación 5.4:

$$v = \frac{\eta}{\rho} = k t - \frac{K}{t} \quad (5.4)$$

donde k y K son constantes características del viscosímetro. También es posible que el fabricante ya haya realizado este calibrado y con el equipo se acompañe bibliografía necesaria para llevar a cabo la transformación del tiempo de vaciado en viscosidad.

5.2.3. Viscosímetros de pistón o de extrusión.

Los viscosímetros de este tipo se usan principalmente para medir la viscosidad de polímeros fundidos y otros materiales muy viscosos. En estos viscosímetros un depósito se conecta a un capilar y el fluido a estudiar se extruye a través del capilar por medio de un pistón que aplica un esfuerzo constante. La viscosidad puede ser calculada a partir del caudal volumétrico y de la pérdida de carga a lo largo del capilar. El método y las condiciones de trabajo para la caracterización de materiales termoplásticos se describe en la norma ASTM D1238.

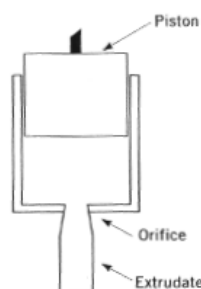


Figura 5.4 Viscosímetro de pistón. (Fuente: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2001).

Una variante del viscosímetro de pistón descrito antes consiste en sustituir el pistón por un tornillo sin fin que haga fluir continuamente el material a estudiar a través del capilar. Normalmente los polímeros fundidos son fluidos no newtonianos y las ecuaciones utilizadas anteriormente para los viscosímetros capilares deben ser corregidas. Una de las correcciones más empleadas (corrección de Rabinowitsch), mediante la cual es posible obtener la velocidad de cizalla real en la pared del capilar $\dot{\gamma}_{rw}$:

$$\dot{\gamma}_{rw} = \frac{(3n+1)}{4n} \dot{\gamma}_w \quad (5.5)$$

donde n es el factor de la ley de la potencia:

$$n = \frac{d \log \tau}{d \log \dot{\gamma}_w} \quad (5.6)$$

pudiéndose calcular la viscosidad a partir de la ecuación siguiente:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{wt}} \quad (5.7)$$

Por otra parte, el esfuerzo de cizalla puede calcularse a partir de la ecuación siguiente:

$$\tau = \frac{R\Delta P}{2(L + E R)} \quad (5.8)$$

donde L y R son la longitud y radio máximo del tornillo y E es una constante empírica que intenta corregir los efectos de salida y entrada de material en el capilar. Dicha constante puede ser obtenida mediante la extrapolación a $\Delta P=0$ de la representación de ΔP frente a L/R a velocidad de cizalla constante y para capilares de distinta longitud (Representación de Bagley). En la figura 5.6 se muestra el aspecto de una representación de Bagley para dos velocidades de cizalla (A: 590 s^{-1} y B: 295 s^{-1}).

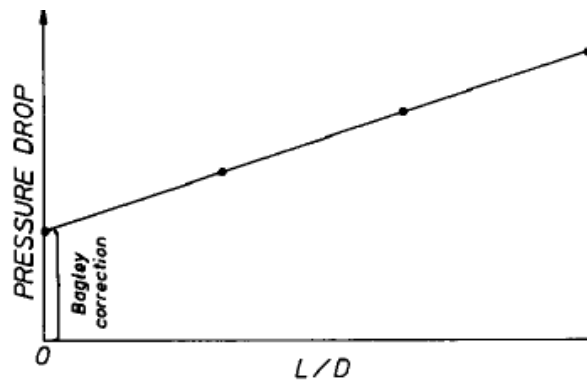


Figura 5.5. Representación de Bagley. (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E; Walters F. R. S., K.; *An introduction to rheology*, Ed. Elsevier 1989).

5.3. VISCOSÍMETROS DE CUERPO MÓVIL.

En los viscosímetros de cuerpo móvil la movilidad de una esfera, burbuja, disco, etc.. en el fluido da medida de la viscosidad del fluido.

Los viscosímetros más conocidos son los de caída de esferas, los cuales se basan en la ley de Stokes, que relaciona la viscosidad de un fluido con la velocidad de caída. Si una esfera cae en el interior de un fluido libremente se acelera hasta que la fuerza de la gravedad se

igual a la fuerza de rozamiento que ejerce el fluido sobre ella. La ley de Stokes relaciona la viscosidad del fluido a través de la ecuación 5.9:

$$\eta = \frac{2r^2 g (d_s - d_l)}{9 v} \quad (5.9)$$

donde r y d_s son respectivamente el radio y la densidad de la esfera, d_l es la densidad del líquido y v velocidad de caída. Normalmente se utilizan para fluidos muy viscosos con los que se pueden tener medidas de velocidades bastante precisas; por otra parte, también se emplean en fluidos newtonianos, ya que para fluidos no newtonianos no se ha desarrollado ninguna ecuación.

Una variación de este tipo de viscosímetros consistiría en hacer caer la esfera por un plano inclinado, pudiéndose aplicar una ecuación semejante a la 5.10:

$$\eta = \frac{k (d_s - d_l)}{v} \quad (5.10)$$

donde k es una constante característica del viscosímetro.

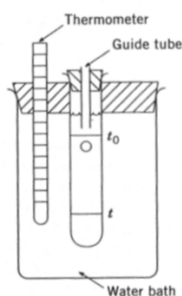


Figura 5.6. Representación de un viscosímetro de caída de esfera. (Fuente: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2001).

Ejemplos de este tipo de viscosímetros es el Hoesppler o el Paar AMV 200, de Paar Physica. El primero de ellos consta de una serie de esferas de diferente diámetro que permiten medir viscosidades entre $0.5-10^6$ mPas; el viscosímetro de la figura podría corresponderse a este tipo.

Los más recientes avances en este tipo de viscosímetros figuran en el viscosímetros Paar AMV. El fluido a estudiar se colocaría en el interior de un capilar (por lo que se requiere

muy pequeña cantidad de muestra). Modificando la inclinación del tubo se pueden conseguir velocidades de cizalla entre $10\text{-}1000\text{ s}^{-1}$, aunque está limitado para fluidos no muy viscosos.

5.4. VISCOSÍMETROS ROTACIONALES.

Los viscosímetros rotacionales constan básicamente de dos partes que se encuentran separadas por el fluido a estudiar. Dichas partes pueden ser dos cilindros, dos superficies paralelas, una superficie y un cono de pequeño ángulo, un rotor en el interior de un cilindro,... El movimiento de una de estas partes provoca la aparición de un gradiente de velocidades a lo largo del fluido. Para determinar la viscosidad del fluido se mide el esfuerzo necesario para producir una determinada velocidad angular. Este tipo de viscosímetros son mucho más versátiles que los estudiados anteriormente y pueden ser utilizados para fluidos no Newtonianos; sin embargo, su principal inconveniente es el precio. En los años 90 este tipo de viscosímetros han sufrido una importante transformación al ser conectados a ordenadores lo cual ha hecho más sencillo su uso.

A continuación se describirán los tipos de viscosímetros rotacionales más empleados:

- Viscosímetros de cilindros concéntricos.
- Viscosímetros de placas paralelas.
- Viscosímetros de cono-placa.

5.4.1. Viscosímetros de cilindros concéntricos.

Los primeros viscosímetros rotacionales fueron de cilindros concéntricos; constan de dos cilindros concéntricos, uno exterior hueco y otro interior macizo (en la bibliografía en inglés se pueden encontrar como "cup and bob"). Por el movimiento de uno de los cilindros se genera una cizalla en el líquido situado en el espacio anular.

Este tipo de instrumentos pueden realizar las medidas de dos formas:

- Haciendo girar uno de los elementos con un cierto par de fuerzas y midiendo la velocidad de giro provocada.

- Provocando una velocidad de giro en uno de los elementos y midiendo el par de fuerzas opuesto.

Ambos métodos ya fueron estudiados antes de la Segunda Guerra Mundial, y sus fundamentos fueron introducidos por Couette en 1888, en cuyo honor, al flujo provocado entre los cilindros concéntricos (ver figura 5.7), se denomina *Flujo de Couette*.

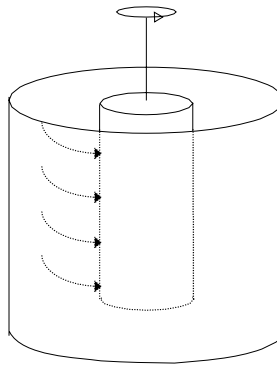


Figura 5.7. Flujo de Couette en un viscosímetro de cilindros concéntricos.

Un viscosímetro de este tipo, cumple la ecuación siguiente para un radio dado (Barnes, 1991):

$$\tau = \frac{M}{2\pi R_b^2 L} \quad (5.11)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{2\omega R_c^2 R_b^2}{x^2 (R_c^2 - R_b^2)}$$

donde :

τ = Esfuerzo de deformación o esfuerzo de cizalla.

$\frac{d\gamma}{dt}$ = Velocidad de deformación o velocidad de cizalla.

M = Par de fuerzas aplicado por unidad de longitud de cilindro sumergido en el fluido.

$\omega = 2\pi/60N$, donde N es la velocidad angular en rpm.

R_c = Radio del contenedor de la muestra

R_b = Radio del cuerpo de giro

x = punto donde se desea determinar la veloc. de cizalla.

En la mayoría de los casos, el equipo se diseña de manera que la distancia entre los dos cilindros sea lo suficientemente pequeña como para que la velocidad de deformación sea aproximadamente constante a lo largo del espacio anular, al igual que el esfuerzo de deformación. De esta forma, para un radio medio R_a , se cumple (Whorlow, 1992; Barnes, 1991):

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{M}{2\pi R_a^2} \\ \frac{d\gamma}{dt} &= \frac{R_{ai}^2}{(R_2 - R_1)^2} \omega\end{aligned}\quad (5.12)$$

5.4.2. Viscosímetros de placas paralelas.

En este caso el fluido se encuentra entre dos placas paralelas, la superior gira (ver figura 5.8) y la inferior permanece inmóvil. Los elementos de fluido cercanos a la placa móvil tendrán una velocidad superior a la que tienen los que se encuentran próximos a la placa fija. Así pues, la cizalla se produce desde la placa de abajo hacia la de arriba. Al igual que en los viscosímetros de cono-placa, este tipo de instrumentos son fáciles de limpiar y requieren pequeñas cantidades de muestra. La capacidad de fijar el espesor de muestra (GAP) de acuerdo a las características de la misma es una ventaja en suspensiones de partículas de gran tamaño o en líquidos que tienden a ser expulsados fuera de las placas. Sin embargo la viscosidad de la muestra es difícil de evaluar ya que la velocidad de cizalla cambia de acuerdo a la distancia al centro de la placa.

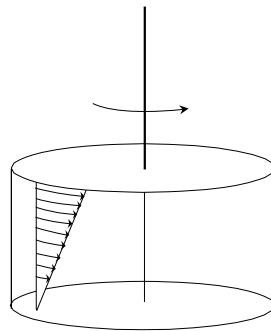


Figura 5.8. Representación de un viscosímetro de placas paralelas.

En un viscosímetro de placas paralelas, se pueden calcular la velocidad de cizalla máxima y la viscosidad mediante las ecuaciones:

$$\dot{\gamma}_m = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\Omega}{l} R \quad (5.13)$$

$$\eta = \frac{3 M}{2\pi R^3 (\dot{\gamma}_m)} \left[1 + 3 \frac{d \ln M}{d \ln (\dot{\gamma})} \right] \quad (5.14)$$

donde:

$\tau = f(r)$ = Esfuerzo de deformación o esfuerzo de cizalla.

$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$ = Velocidad de deformación o velocidad de cizalla.

R= Radio del plato.

l = Distancia entre placas (GAP).

M = Par de fuerzas aplicado.

Ω = Velocidad de giro.

η = Viscosidad aparente.

5.1.2.3. Viscosímetro de cono-placa.

Su funcionamiento se basa en la cizalla presente en un líquido situado en el espacio comprendido entre un cono y una placa, siendo el ángulo (α) entre ambos muy pequeño (inferior a 4°, ya que para ángulos mayores, los cálculos se complicarían excesivamente).

En la figura 5.9 se muestra de forma exagerada la geometría del sistema. Si el cono gira con cierta velocidad angular (Ω), se generará un movimiento de rotación en el fluido de tal forma que éste girará a una velocidad mayor cerca de las paredes del cono.

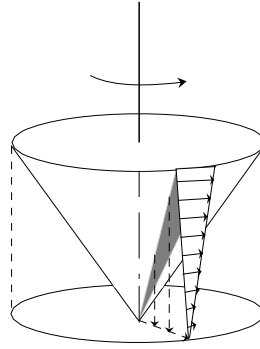


Figura 5.9. Representación de un viscosímetro de cono-placa.

Todos los instrumentos de cono-placa permiten extraer el cono para un cambio de la muestra, lo que facilita en muchos casos la limpieza del mismo, siendo ésta, junto con la pequeña cantidad de muestra necesaria las principales ventajas que presentan este tipo de equipos. En la mayoría de los viscosímetros rotacionales la velocidad de cizalla cambia con la distancia al centro de rotación. Sin embargo, en el viscosímetro de cono-placa la velocidad de cizalla a lo largo del espaciado del cono es constante, ya que el espaciado entre el cono y el plato aumenta al aumentar la distancia al centro. Para fluidos no newtonianos no es necesario llevar a cabo correcciones, siendo posible aplicar las ecuaciones para fluidos newtonianos:

$$\eta = \frac{3 \alpha M}{2 R_c^3} \quad (5.15)$$

$$\tau = \frac{3 M}{2 \pi R_c^3} \quad (5.16)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (5.17)$$

donde:

τ = Esfuerzo de deformación o esfuerzo de cizalla.

$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$ = Velocidad de deformación o velocidad de cizalla.

R_c = Radio del cono.

G = Par de fuerzas aplicado.

Ω = Velocidad angular del cono.

α = Ángulo del cono.

5.4.3. Otros viscosímetros rotacionales.

Existen viscosímetros comerciales (Brookfield, Ika-visc,...) que emplean como accesorios de medida que giran en el interior del fluido discos, paletas y otros accesorios de diversa geometría. Las geometrías no standard son difíciles de estudiar. Concretamente para el viscosímetro Brookfield se han desarrollado ecuaciones que incluyen correcciones para fluidos no newtonianos.

Independientemente de la geometría del accesorio, prácticamente todos estos viscosímetros basan su medida en la fuerza necesaria para hacer girar un accesorio en el interior del fluido a una velocidad de giro dada.

5.5. VISCOSIMETRÍA EXTENSIONAL.

La viscosimetría extensional es una técnica que está cobrando paulatinamente importancia con el paso del tiempo, debido fundamentalmente a dos razones: es muy sensible a modificaciones en la estructura del polímero, no observables mediante la medida de viscosidades en cizalla simple, y es de gran importancia para abordar el estudio y modelizar operaciones de procesado como hilado de fibras, termoconformado, soplado y espumación.

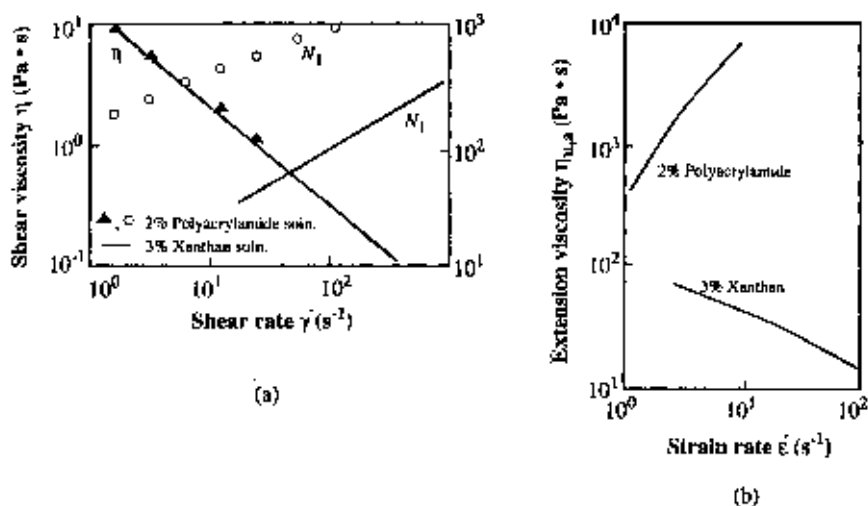


Figura 5.10. Comparación de las propiedades en cizalla simple y deformación extensional de dos disoluciones poliméricas. (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E; Walters F. R. S., K.; *An introduction to rheology*, Ed. Elsevier 1989).

Aunque la importancia de este tipo de técnicas es bien reconocido, la cantidad de datos disponibles es muy limitado, debido entre otras cosas a la dificultad de aplicar deformaciones extensionales puras a los materiales, especialmente los menos viscosos.

A modo de ejemplo, en la Figura 1 se muestra algunas de las geometrías más comunes para la aplicación de deformaciones extensionales.

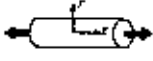


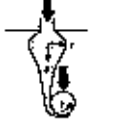

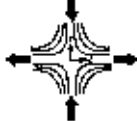

		Coordenadas		
		x_1	x_2	x_3
Extension (7.2)		x or h	r γ	θ ℓ
Compression (7.3)			r	θ x
Shear stretching (7.4)		x	y	z
Fiber spinning (7.5)			x r	θ
Bubble collapse (7.6)			r	θ ϕ
Scagnation flows (7.7)		x	y	z
Entrained flows (7.8)			x r	θ

Figura 5.11. Configuraciones más comunes para conseguir flujos de deformaciones extensional. .
(Fuente: Macosko, C.W.; Rheology, principles, measurements and applications, Wiley-VCH, 1993)

5.5.1. DEFINICIÓN DE VISCOSIDAD EXTENSIONAL.

Para cada uno de los sistemas mostrados en la Figura 1, es posible definir las siguientes viscosidades extensionales:

$$\mu_1^+ \left(\dot{\epsilon}, t \right) = \frac{T_{11} - T_{33}}{2(2 + m)\dot{\epsilon}} \quad (5.18)$$

$$\mu_2^+ \left(\dot{\varepsilon}, t \right) = \frac{T_{22} - T_{33}}{2(2+m)\dot{\varepsilon}} \quad (5.19)$$

Para definir la deformación en un sistema de coordenadas cartesianas:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{11} \geq \dot{\varepsilon}_{22} \geq \dot{\varepsilon}_{33}, \quad m = \frac{\dot{\varepsilon}_{22}}{\dot{\varepsilon}_{33}} \quad (5.20)$$

De esta forma, para una deformación extensional, el tensor velocidad de deformación será:

$$\bar{\dot{\gamma}} = 2\dot{\varepsilon} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & -(1+m) \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

Para simple extensión uniaxial $\dot{\varepsilon}_{22} = -\dot{\varepsilon}_{11}/2$ y por simetría $\dot{\varepsilon}_{22} = \dot{\varepsilon}_{33}$. Por lo tanto $m = -0.5$ y $\tau_{22} = \tau_{33}$, así $\mu_2 = 0$. Para extensión equibiaxial o compresión $\dot{\varepsilon}_{11} = \dot{\varepsilon}_{22}$ y $\dot{\varepsilon}_{33} = -2\dot{\varepsilon}_{11}$. Así $m=1$ y $\tau_{11} = \tau_{22}$ y $\mu_1 = \mu_2$. Para extensión plana $\dot{\varepsilon}_{11} = -\dot{\varepsilon}_{33}$ y $\dot{\varepsilon}_{22} = 0$.

5.5.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

5.5.2.1. Extensión simple.

La manera más sencilla de generar una extensión uniaxial es tomar una barra de material y tirar de él, mediante un esfuerzo de tracción. Siguiendo este procedimiento, es posible estudiar materiales con viscosidades hasta del orden de 10^3 Pa·s. En este caso, el perfil de velocidades puede ser expresado mediante las ecuaciones:

$$\begin{aligned} V_x &= \dot{\varepsilon}_x \\ V_r &= -\frac{1}{2}\dot{\varepsilon} r \end{aligned} \quad (5.22)$$

donde $\dot{\varepsilon}$ es una constante, la velocidad de extensión.

Para conseguir este campo de velocidades, el extremo final de la muestra debe tener una velocidad:

$$v_f = \frac{\varepsilon L}{2} \quad (5.23)$$

o:

$$\frac{dL}{dt} = \dot{L} = \varepsilon L \quad (5.24)$$

Integrando desde L_0 a L :

$$\frac{dL}{dt} = \dot{L} = \varepsilon L \quad (5.25)$$

Nos muestra que la longitud de la muestra varía exponencialmente o que la muestra final debe moverse a velocidad:

$$L = L_0 e^{\varepsilon t} \quad (5.26)$$

La deformación en la muestra es solamente:

$$\varepsilon = \varepsilon t = \ln \frac{L}{L_0} \quad (5.27)$$

Esta deformación logarítmica es a veces conocida como la deformación de Hencky; su valor límite para bajas deformaciones es la medida estándar de deformación en ingeniería $(L/L_0 - 1)$.

La tensión necesaria para extender la muestra se relaciona con la diferencia de esfuerzos normales ($T_{xx} - T_{rr}$) mediante la expresión (despreciando el efecto de la gravedad):

$$T_{xx} - T_{rr} = \frac{f}{A} \quad (5.28)$$

Por otro lado, el área y la fuerza irán cambiando con el tiempo. Para un fluido incompresible, el volumen del fluido debe conservarse ($\pi R_0^2 L_0 = \pi R^2 L$), de modo que:

$$A(t)L(t) = \pi R_0^2 L_0 \text{ ó } A(t) = \pi R_0^2 e^{-\dot{\epsilon}t} \quad (5.29)$$

De este modo, la diferencia de esfuerzos normales se convierte en::

$$T_{xx} - T_{rr} = \tau_{11} - \tau_{22} = \frac{f e^{\dot{\epsilon}t}}{\pi R_0^2} \quad (5.30)$$

Utilizando las ecuaciones de tensión y velocidad de extensión, nosotros podemos fácilmente definir la viscosidad extensional. Para ello utilizamos la ecuación (1.1) con $m = -0.5$.

$$\mu_1^+ = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{3\dot{\epsilon}} = \frac{\eta_u^+}{3} \quad (5.31)$$

Una representación típica fuerza frente a tiempo es la figura 5.12. Para obtener la resistencia a la tracción, esta fuerza debe de ser multiplicada por el crecimiento exponencial de la longitud y dividida por el área.

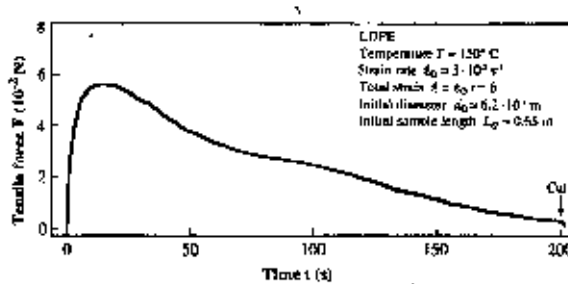


Figura 5.12. Fuerza de tensión como una función del tiempo a una velocidad de extensión constante. .
(Fuente: Macosko, C.W.; Rheology, principles, measurements and applications, Wiley-VCH, 1993)

Dos de los dispositivos que pueden emplearse para llevar a cabo medidas de este tipo son las abrazaderas finales, en las que la muestra a caracterizar es fijada con ayuda de adhesivos o bien las abrazaderas rotatorias, que presenta la ventaja de una fácil programación de la velocidad de extensión.

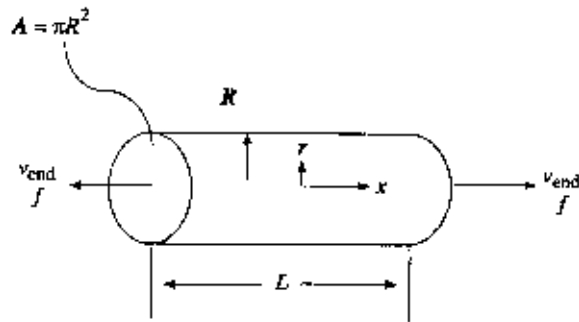


Figura 5.13. Deformación uniaxial. . (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993)

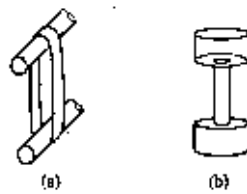


Figura 5.14.. Extensión uniaxial usando abrazaderas de translación. . (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993)

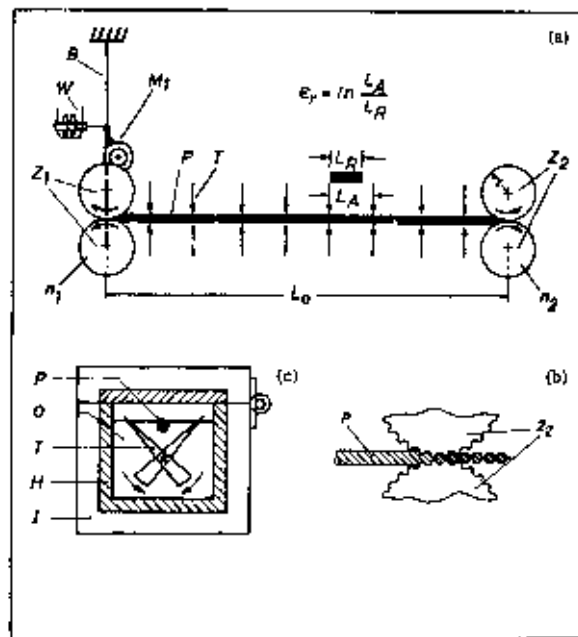


Figura 5.15. Extensión uniaxial usando abrazaderas de rotación. . (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993)

5.5.2.2. Compresión lubricada.

Este método consiste precisamente en invertir el sentido de la deformación de extensión, es decir, producir una compresión. Sin embargo, la fricción contra las superficies que causan la compresión podría modificar sensiblemente el proceso de deformación en sí y podría contribuir notablemente al esfuerzo necesario para comprimir la muestra; para evitar ello se procede a la lubricación de ambas superficies.

Este tipo de deformación es bastante parecida a la que experimentan los polímeros mediante su transformación mediante termoconformado y prensado.

En el caso de una deformación por compresión la máxima componente de la deformación sería:

$$\varepsilon = \varepsilon_{rr} = -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{L(t)}{L_0} \right) \quad (5.32)$$

Donde L_0 es el espesor de la muestra inicial. Siguiendo el mismo criterio que hasta ahora, se podría elegir un sistema de coordenadas con r , en la dirección de x_1 , así que $\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$. Por analogía con el caso de extensión uniaxial:

$$\dot{\varepsilon} = -\frac{1}{2} \frac{dL}{dt} \quad (5.33)$$

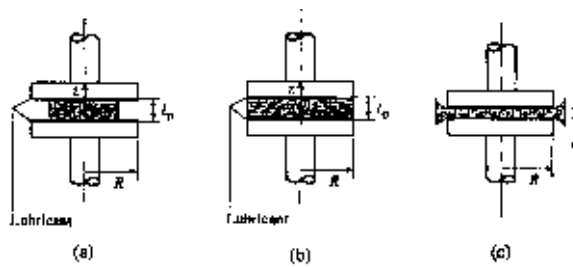


Figura 5.16. Esquema de la deformación por compresión. (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993).

La diferencia de esfuerzos normales que dirige el flujo es:

$$T_{rr} - T_{xx} = T_{11} - T_{33} = \frac{f}{\pi R^2} \quad (5.34)$$

Si las láminas son rellenas parcialmente entonces:

$$T_{11} - T_{33} = \frac{f}{\pi r^2(t)} \quad (5.35)$$

La variación del radio de la muestra puede ser determinada a partir del espesor, asumiendo constante el valor del volumen de la muestra:

$$r(t) = r_o(t) \sqrt{\frac{L_o}{L(t)}} \quad (5.36)$$

Por otro lado, De esta forma, considerando que $m = 1$ y la viscosidad equibiaxial es entonces:

$$\mu_1^+ = \frac{T_{11} - T_{33}}{6\dot{\epsilon}} = \frac{\eta_b^+}{6} \quad (5.37)$$

En la figura 5.17 se representa la deformación frente al tiempo t , donde es posible ver que una desviación de la deformación ϵ del valor 1 indica una pérdida de lubricidad.

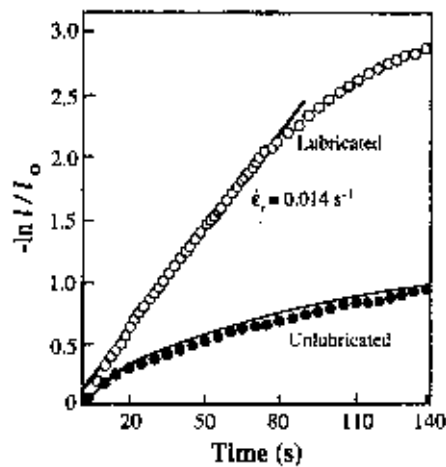


Figura 5.17. Evolución de la longitud con el tiempo para un flujo lubricado y uno sin lubricar. (Fuente: Macosko, C.W.; Rheology, principles, measurements and applications, Wiley-VCH, 1993).

Aunque la deformación por compresión suele ser asociada a procesos de deformación biaxial, es posible emplear dispositivos como el de la Figura 5.18 para obtener flujos unidimensionales, siendo posible determinar una única diferencia de esfuerzos normales ($\tau_{11} - \tau_{33}$) = F/A , y una única viscosidad, μ_1 .



Figura 5.18. Dispositivo para aplicar deformaciones unidimensionales mediante compresión. (Fuente: Macosko, C.W.; Rheology, principles, measurements and applications, Wiley-VCH, 1993)

5.5.2.3. Extensión multiaxial.

Frecuentemente todos los ensayos descritos fueron desarrollados para experimentos de sólidos, especialmente para caucho. Otro de los métodos más difundidos es el estiramiento de láminas de este material, en deformaciones que siguen la dirección de más de un eje. De este modo, finas láminas de caucho pueden ser deformadas, tirando desde su perímetro o bien hinchándolas consiguiendo deformaciones multiaxiales.

En el caso concreto del hinchado de probetas, es posible emplear el aparato de Laun y Schuch, mostrado en la figura 5.19. Mediante una jeringa que inyecta aceite en un tubo que es alargado; se añade el suficiente aceite como para mantener la muestra deformada radio medio constante ($\vec{R} = (R_o + R_i) / 2$). Para $\dot{\epsilon}$ constante la longitud del tubo aumenta exponencialmente, como el caso de una extensión uniaxial.

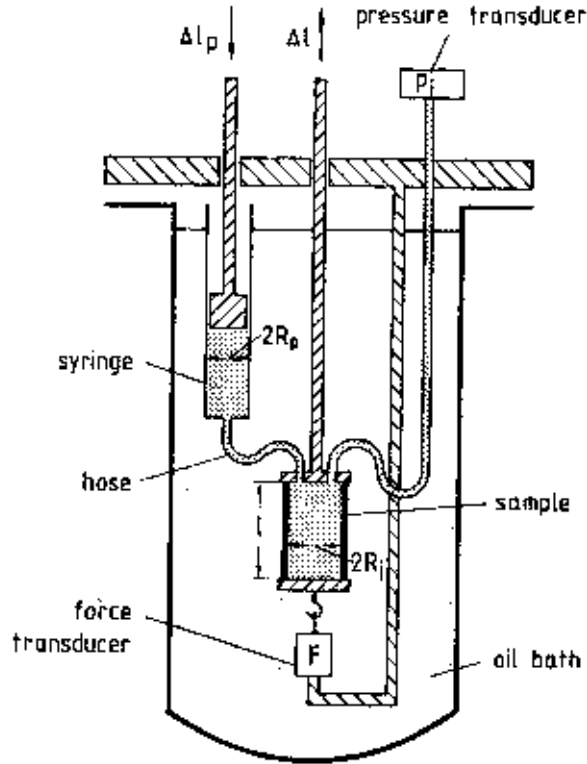


Figura 5.19. Esquema del aparato usado para la extensión con inflado. (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993)

La segunda viscosidad es calculada a partir de la evolución de la presión:

$$\mu_2^+ = \frac{\eta_{p2}^+}{4} = \frac{\tau_{22} - \tau_{33}}{2\dot{\epsilon}} = \frac{P_i(t) l(t) \bar{R}}{2\dot{\epsilon} L_o \Delta R} \quad (5.38)$$

, donde $\Delta R = R_o - R_i$. Sin embargo, la primera viscosidad se calcula mediante la expresión:

$$\mu_2^+ = \frac{\tau_{11} - \tau_{33}}{4\dot{\epsilon}} = \frac{F_i(t) L(t)}{8\dot{\epsilon} \bar{R} \Delta R L_o} + \frac{\eta_{p2}^+}{4} \quad (5.39)$$

Aunque este dispositivo podría ofrecer una valiosa información de muchos materiales, hay que decir que es difícil construir los cilindros huecos requeridos para los ensayos de inflado.

5.5.2.4. Formación de fibras.

La reometría extensional puede ser una técnica difícil de aplicar a polímeros fundidos, principalmente a la hora de preparar las muestras, fijarlas y producir la deformación y como es fácil de imaginar, los problemas se complican aún más para el caso de fluidos menos viscosos. Sin embargo, una solución para este tipo de materiales podría estribar en el empleo de equipos de hilado de fibras, como el mostrado en la Figura 5.2.1. Para evitar el problema de sujeción de la muestra, ésta es extruida continuamente y estirada mediante un rodillo giratorio. La fuerza aplicada es una cierta medida de la “capacidad” de deformarse mediante un proceso de extensión. Lógicamente el diámetro de la fibra es una función de la distancia a lo largo de la fibra.

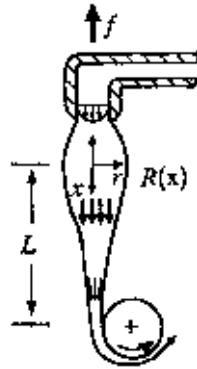


Figura 5.21. Esquema de un dispositivo de hilado de fibras. (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993).

La velocidad de extensión puede ser determinada a partir de medidas del diámetro de fibra y velocidad de flujo. Si asumimos que la única componente de velocidad es v_x y que es uniforme transversalmente al radio, así la medida del caudal es:

$$Q = v_x \pi R^2(x) \quad (5.40)$$

Para caudales constantes usamos la definición de velocidad extensional, tenemos:

$$\dot{\epsilon} \equiv \frac{\partial v_x}{\partial x} = -\frac{2Q}{\pi R^3} \frac{dR}{dx} \quad (5.41)$$

Diferenciando $R(x)$ obtenemos la velocidad de extensión de la fibra.

Sin embargo el análisis puede ser simplificado si se asume que la velocidad de extensión es constante en todos los puntos de la fibra, entonces:

$$\dot{\varepsilon}_a = \frac{\Delta v_x}{\Delta x} = \frac{v_L - v_0}{L} \quad (5.41)$$

y por tanto:

$$\dot{\varepsilon}_a = \frac{Q}{\pi L} \left(\frac{1}{R_L^2} - \frac{1}{R_0^2} \right) \quad (5.42)$$

Como el diámetro final es pequeño, una buena aproximación para la velocidad de deformación es:

$$\dot{\varepsilon}_a \cong \frac{Q}{\pi R_0^2 L} \quad (5.43)$$

Por tanto, el perfil del radio puede ser obtenido mediante la expresión:

$$\frac{1}{R^2} = \frac{x}{L} \left(\frac{1}{R_L^2} - \frac{1}{R_0^2} \right) + \frac{1}{R_0^2} \cong \frac{x}{R_L^2 L} \quad (5.44)$$

La deformación total experimentada por cada elemento de material es:

$$\varepsilon_a = \ln \frac{R_0^2}{R_L^2} = \ln \left(\frac{v_L}{v_0} \right) \quad (5.45)$$

Expresión que es equivalente a la ecuación empleada para el caso de *tracción de una varilla*.

La fuerza medida en el experimento de formación de fibras es la suma del esfuerzo extensional y los efectos de la gravedad, inercia, y tensión superficial:

$$\frac{f}{\pi R^2} = (\tau_{xx} - \tau_{rr})_x + \frac{\rho g}{R^2} \int_0^x R^2 dx' - \rho v_x^2 + \frac{\Gamma}{R} \quad (5.46)$$

Para líquidos con alta viscosidad, los términos de corrección debido a estos factores pueden ser despreciados:

$$\tau_{xx} - \tau_{rr} = \frac{f}{\pi R_0^2} \quad (5.47)$$

De esta forma es posible definir una viscosidad extensional aparente uniaxial para el experimento de formación de fibras

$$\eta_{u,a} = \frac{fL}{Q} \quad (5.48)$$

Aunque este tipo de dispositivos, no es realmente un reómetro, para polímeros fundidos, los resultados de la formación de fibras pueden ser comparados con los verdaderos datos de viscosidad uniaxial extensional medidos mediante “tracción de varilla”. En la figura 12 se muestra una comparación para un polietileno de baja densidad, pudiendo apreciarse una buena concordancia cualitativa entre ambos métodos, aunque parece existir cierta influencia de la historia previa del polímero (como por ejemplo tamaño y tiempo de residencia en la boquilla).

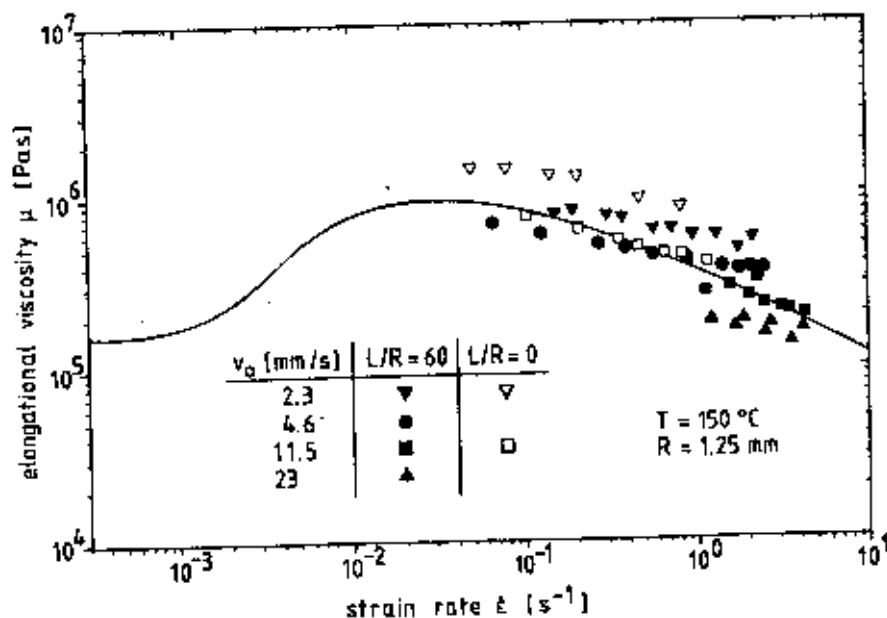


Figura 5.22. Datos de viscosidad extensional medidos para un LDPE (los puntos representan los datos obtenidos mediante un equipo de hilado de fibras). (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993).

5.5.2.5. Efecto sifón sin tubo.

Un fenómeno asociado con el hilado de fibras es el conocido como efecto sifón sin tubo, que consiste en introducir una aguja en un baño del fluido problema; a continuación el fluido es succionado del baño al aplicar vacío; si se levanta la aguja, una pequeña columna de fluido ascenderá , dando lugar al efecto “sifón sin tubo” o efecto Fano. El parámetro más sencillo a medir es la máxima altura que se puede conseguir aplicando todo el vacío. Sin embargo, las deformaciones y los esfuerzos de tensión pueden ser obtenidos con el mismo

análisis que el empleado con “hilado de fibras”, pero ahora el término de la gravedad ahora es positivo. Esto tiende a desestabilizar el flujo y reduce la longitud de la fibra.

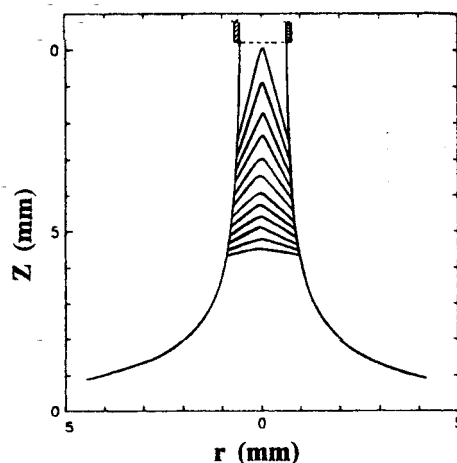


Figura 5.23. Efecto sifón sin tubo. (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993).

Una ventaja del flujo del sifón sin tubo es la menor influencia en el proceso de la historia que ha sufrido antes de haberse formado la fibra: El líquido es situado en un gran baño y es aspirado en una forma muy lenta hasta formar el hilo de fluido. Dado que el fluido es tomado desde un gran baño, Ro es grande, parece posible llegar a deformaciones más grandes en el flujo sifón que en el caso de hilado de fibras.

5.5.2.6. Colapso de burbujas.

Otro método para medir la viscosidad extensional uniaxial es por colapso de burbujas. Consiste en hacer crecer una pequeña burbuja en el extremo de un capilar sumergido en el seno del fluido cuya viscosidad se pretende medir. (ver figura 5.24). Una vez alcanzada una situación de equilibrio, regida por la presión de los alrededores y la tensión superficial, entonces a un tiempo cero, la presión dentro de la burbuja es reducida (o se aumenta la presión externa). La evolución del tamaño de la burbuja con el tiempo es estudiado, estando muy directamente relacionado con la viscosidad extensional; el crecimiento del radio de burbuja puede ser usado para obtener la viscosidad equibiaxial. Este tipo de flujo parece ser menos estable y ha sido estudiado como posible reómetro.

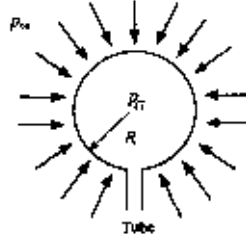


Figura 5.24. Crecimiento de una burbuja de radio R en el extremo de un capilar. (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993).

El radio de la burbuja proporciona la deformación extensional y la velocidad de deformación. Si podemos despreciar la difusión y la influencia de la capilaridad y se asume que la burbuja sufre colapsa simétricamente en un fluido incompresible, entonces la ecuación de continuidad en coordenadas esféricas se reduce a:

$$v_r = \left(\frac{R}{r} \right)^2 \frac{dR}{dt} \quad v_\phi = v_\theta = 0 \quad (5.49)$$

A partir de la definición de la velocidad extensional uniaxial

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{11} = \dot{\epsilon}_{rr} = \frac{\partial v_r}{\partial r} = -\frac{2R^2}{r^3} \frac{dR}{dt} \quad (5.50)$$

Si se evalúa la velocidad de deformación en la interfase $r=R$:

$$\dot{\epsilon}_R = -\frac{2}{R} \frac{dR}{dt} \quad (5.51)$$

Por integración se obtiene la deformación:

$$\epsilon = -2 \ln \frac{R}{R_0} \quad (5.52)$$

En la figura 5.25 se representa a modo de ejemplo el radio típico frente al tiempo para un polímero fundido. Se observa que a partir de 1.5 segundos la burbuja parece coalescer exponencialmente, dando una velocidad extensional constante. En este caso se alcanza una deformación cerca de 3.

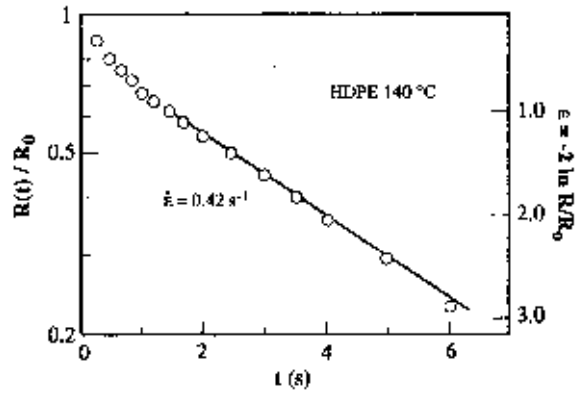


Figura 5.25. Comportamiento del radio reducido frente al tiempo de una burbuja en HDPE a 140°C. (Fuente: Macosko, C.W.; Rheology, principles, measurements and applications, Wiley-VCH, 1993).

5.5.2.7. Flujos de estancamiento.

Las deformaciones extensionales pueden ser también inducidas haciendo chocar dos flujos de líquidos, originando una zona de estancamiento. La figura 5.26 ilustra el estancamiento de flujos axisimétrico y plano. Estos flujos no son homogéneos, ya que un elemento de material cerca de la parte central del flujo de dicha experiencia tiene mayor deformación que uno más lejano. A pesar de presentar ciertas limitaciones, existe cierto interés en este tipo de flujos, ya que la deformación extensional tiende a infinito en los puntos de estancamiento.

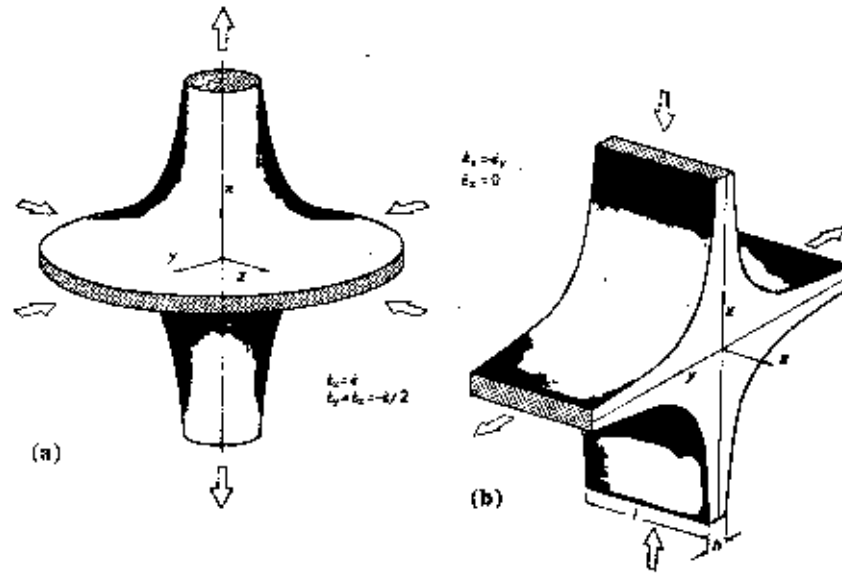


Figura 5.26. Esquema de los dispositivos empleados para obtener flujos de estancamiento: a) uniaxial y b) plano. (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993).

La formación de fibras se aproxima al final del flujo de estancamiento axisimétrico, mientras que el sifón sin tubo se aproxima un poco más. Pero ninguno tiene un punto de estancamiento. Para estancamiento plano estas superficies están definidas según la relación:

$$xy = \frac{hx_0}{2} \quad (5. 53)$$

En cada superficie, el fluido debe moverse con una velocidad:

$$\begin{aligned} v_x &= \dot{\epsilon}_x x \\ v_y &= -\dot{\epsilon}_x y \\ v_z &= 0 \end{aligned} \quad (5. 54)$$

El verdadero reto es mantener el fluido en este estado de formas y velocidades, cosa que no es fácil. Probablemente el primer ensayo para hacer este complejo aparato de 4 rodillos de *Taylor* (1934) mostrado en la figura 5.27. Un estancamiento de flujos plano se crea cerca del centro, pero la medida de presión a través del rodillo puede llegar a ser difícil, al mismo tiempo que la fuerza necesaria para mantener el giro de dichos rodillos está controlado por el rozamiento con el fluido. Sin embargo, la birrefringencia puede ser utilizada para medir la diferencia de tensión directamente en el centro donde el flujo es puramente extensional. Con el flujo birrefringente, el aparato de 4 rodillos suministra un preciso y conveniente método para medir las viscosidades extensionales planas en soluciones transparentes.

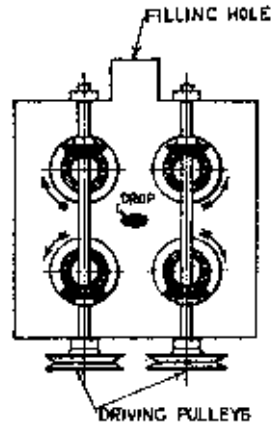


Figura 5.27. Esquema de la calandra de cuadro rodillos de Taylor. (Fuente: Macosko, C.W.; *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1993)

5.5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los típicos resultados que cabe esperar en régimen no estacionario para polímeros fundidos muestran en la Figura 5.28. Es posible apreciar un marcado aumento de la viscosidad con la velocidad de extensión $\dot{\epsilon}$, fenómeno conocido como dilatación extensional, así como una marcada desviación de la relación de Trouton.

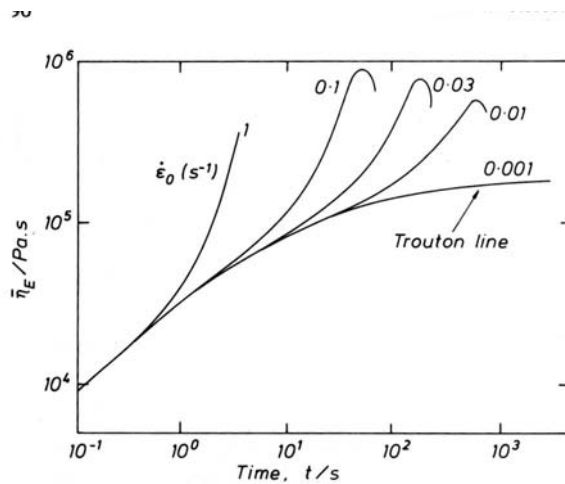


Fig. 5.12 Extensional viscosity, $\eta_E(t)$, as a function of time

Figura 5.28. Comportamiento de la viscosidad extensional de un LDPE a 423 K. (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E; Walters F. R. S., K.; *An introduction to rheology*, Ed. Elsevier 1989).

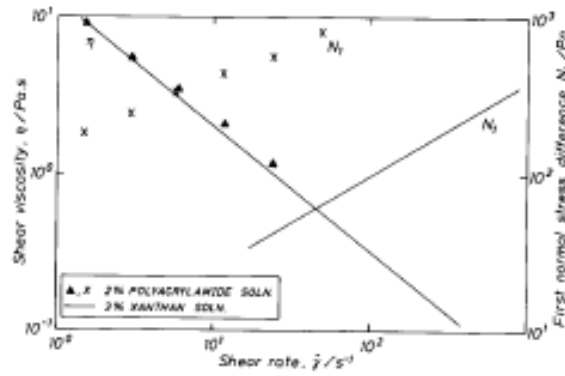


Figura 5.29. Datos de viscosimetría para disoluciones acuosas al 2% de poliacrilamida y 3% de goma Xantana. (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E; Walters F. R. S., K.; An introduction to rheology, Ed. Elsevier 1989).

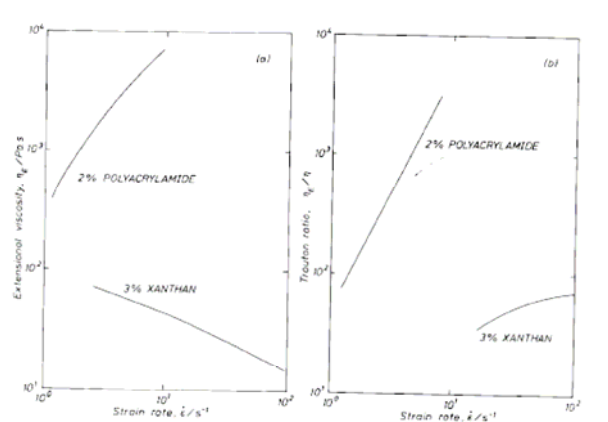


Figura 5.30. Viscosidad extensional y relación de Trouton para para disoluciones acuosas al 2% de poliacrilamida y 3% de goma Xantana. (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E; Walters F. R. S., K.; An introduction to rheology, Ed. Elsevier 1989).

Sin embargo, uno de los aspectos más interesantes de la viscosimetría extensional es la capacidad de distinguir materiales, que no pueden serlo con ayuda de la viscosimetría convencional. En la Figura 5.29 se muestra como dos disoluciones polímericas pueden tener viscosidades muy idénticas, mientras que su comportamiento extensional, mostrado en la Figura 5.30 es bien distinto, mientras que la poliacrilamida muestra un comportamiento más bien dilatante, la goma xantana es pseudoplástica; en este caso particular, la poliacrilamida está constituida por moléculas de gran elasticidad, a diferencia de la goma Xantana.